

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06425

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ G03F7/022, H05B33/14, H05B33/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ G03F7/022, H05B33/14, H05B33/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 59-184337 A (Hitachi, Ltd.), 19 October, 1984 (19.10.84), (Family: none)	1, 2 3-10
X Y	JP 11-52560 A (JSR Corporation), 26 February, 1999 (26.02.99), (Family: none)	6, 7 1-5, 8-10
Y	JP 11-233259 A (Siemens AG), 27 August, 1999 (27.08.99), Par. No. [0028] & EP 910128 A	1-10
Y	JP 10-270173 A (Junji KIDO), 09 October, 1998 (09.10.98), Par. No. [0009] (Family: none)	1-10
Y A	US 5518860 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 21 May, 1996 (21.05.96), & JP 7-333840 A	4 1-3, 5-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to
"A" document defining the general state of the art which is not	understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
01 October, 2001 (01.10.01)Date of mailing of the international search report
09 October, 2001 (09.10.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06425

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2-84654 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 March, 1990 (26.03.90) (Family: none)	4 1-3, 5-10

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

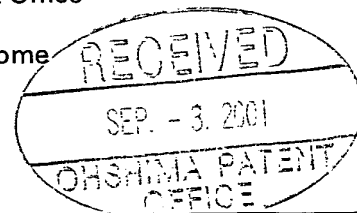
NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

OHSIMA, Masataka
Ohshima Patent Office
Fukuya Bldg.
3, Yotsuya 4-chome
Shinjuku-ku
Tokyo 160-0004
JAPON
SEP - 4 2001



Date of mailing (day/month/year) 27 August 2001 (27.08.01)	
Applicant's or agent's file reference G-60 (JSR)	IMPORTANT NOTIFICATION
International application No. PCT/JP01/06425	International filing date (day/month/year) 26 July 2001 (26.07.01)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 27 July 2000 (27.07.00)
Applicant JSR CORPORATION et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
27 July 2000 (27.07.00)	2000-226468	JP	10 Augu 2001 (10.08.01)
05 Dece 2000 (05.12.00)	2000-370381	JP	10 Augu 2001 (10.08.01)
14 Dece 2000 (14.12.00)	2000-379680	JP	10 Augu 2001 (10.08.01)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer:

Masashi HONDA

Telephone No. (41-22) 338.83.38

PATENT COOPERATION TREATY

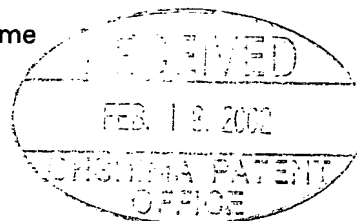
PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

OHSHIMA, Masataka
Ohshima Patent Office
Fukuya Bldg.
3, Yotsuya 4-chome
Shinjuku-ku
Tokyo 160-0004
JAPON

FEB 13 2002

Date of mailing (day/month/year) 07 February 2002 (07.02.02)		IMPORTANT NOTICE	
Applicant's or agent's file reference G-60 (JSR)			
International application No. PCT/JP01/06425	International filing date (day/month/year) 26 July 2001 (26.07.01)	Priority date (day/month/year) 27 July 2000 (27.07.00)	
Applicant JSR CORPORATION et al			

1. Notice is hereby given that the International Bureau has **communicated**, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:
KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
EP

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 07 February 2002 (07.02.02) under No. WO 02/10859

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a **demand for international preliminary examination** must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the **national phase**, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer J. Zahra Telephone No. (41-22) 338.91.11
--	---

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 G-60 (JSR)	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP01/06425	国際出願日 (日.月.年) 26.07.01	優先日 (日.月.年) 27.07.00
出願人(氏名又は名称) ジェイエスアール株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☒ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/022、H05B33/14、H05B33/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03F7/022、H05B33/14、H05B33/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 59-184337 A (株式会社日立製作所)、 19. 10月. 1984 (19. 10. 84)、(ファミリーなし)	1, 2 3-10
X Y	JP 11-52560 A (ジェイエスアール株式会社)、 26. 2月. 1999 (26. 02. 99)、(ファミリーなし)	6, 7 1-5, 8-10
Y	JP 11-233259 A (シーメンス アクチエンゲゼルシ ヤフト)、27. 8月. 1999 (27. 08. 99)、【002 8】、&EP 910128 A	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 10. 01

国際調査報告の発送日

09.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 佳与子

2M

9019

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 10-270173 A (城戸 淳二)、9. 10月. 1998 (09. 10. 98)、【0009】、(ファミリーなし)	1-10
Y A	US 5518860 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.)、 21. 5月. 1996 (21. 05. 96)、& J P 7-333840 A	4 1-3, 5-10
Y A	J P 2-84654 A (富士写真フイルム株式会社)、 26. 3月. 1990 (26. 03. 90)、(ファミリーなし)	4 1-3, 5-10

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 2 月 7 日 (07.02.2002)

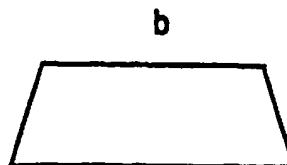
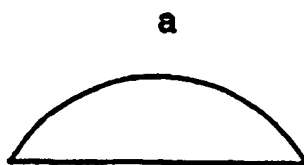
PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/10859 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 7/022, H05B 33/14, 33/22 (SUZUKI, Masayoshi) [JP/JP]. 佐々木寛文 (SASAKI, Hirofumi) [JP/JP]. 西村 功 (NISHIMURA, Isao) [JP/JP]. 米沢文子 (YONEZAWA, Fumiko) [JP/JP]. 遠藤昌之 (ENDO, Masayuki) [JP/JP]. 丹羽一明 (NIWA, Kazuaki) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06425
- (22) 国際出願日: 2001 年 7 月 26 日 (26.07.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (74) 代理人: 大島正孝 (OHSHIMA, Masataka); 〒160-0004 東京都新宿区四谷四丁目3番地 福屋ビル 大島特許事務所 Tokyo (JP).
- (30) 優先権データ:
特願2000-226468 2000 年 7 月 27 日 (27.07.2000) JP
特願2000-370381 2000 年 12 月 5 日 (05.12.2000) JP
特願 2000-379680 2000 年 12 月 14 日 (14.12.2000) JP
- (81) 指定国 (国内): KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ジェイエスアール株式会社 (JSR CORPORATION) [JP/JP]; 〒104-0045 東京都中央区築地二丁目11番24号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鈴木正睦
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION, INSULATING FILM AND ORGANIC EL DISPLAY ELEMENT

(54) 発明の名称: 感放射線性組成物、絶縁膜および有機EL表示素子



(57) Abstract: A radiation-sensitive resin composition which comprises an alkali-soluble resin having or not having an epoxy group and a 1,2-quinonediazide compound; an insulating film formed from the radiation-sensitive resin composition; and an organic EL display element having

the insulating film. The insulating film has satisfactorily low water permeability, has a cross section of good shape, and is suppressed in the reactivity with a basic material and an electrode comprising a metal having a low work function, and further, is capable of forming a through hole or a pothole, is excellent in capability of becoming flattened, has high transparency, and has high resistance to a resist-releasing solution. The organic EL display element having the insulating film is free from the failure in light emission, has satisfactorily long half-life of brightness, and is excellent in reliability.

WO 02/10859 A1

(57) 要約:

本発明によれば、透水性が十分に低くかつ良好な断面形状を有し、塩基性の材料や、低仕事関数の金属からなる電極との反応性が抑制された、有機EL素子の絶縁膜、同様に、スルーホールあるいはコの字型の窪みを形成できるとともに、平坦化性能に優れ、かつ高い透明性およびレジスト剥離液に対する高い耐性を持つ有機EL素子の絶縁膜およびそれらを形成するための感光放射線性樹脂組成物が提供される。

この絶縁膜を備えた有機EL表示素子は、発光不良がなく、十分に長い輝度半減寿命を持ち、信頼性に優れる。

上記組成物は、エポキシ基を有していてもよいアルカリ可溶性樹脂と1, 2-
エポキシマニルアルコール化合物とを含有する。

明 細 書

感放射線性組成物、絶縁膜および有機EL表示素子

5 技術分野

本発明は感放射線性樹脂組成物、それから形成される絶縁膜およびその絶縁膜を備えた有機EL表示素子に関する。詳しくは紫外線、遠紫外線、X線、電子線、分子線、 γ 線、シンクロトロン放射線、プロトンビーム等の放射線を利用した絶縁膜の形成に適するポジ型感放射線性樹脂組成物、それから形成された絶縁膜およびその絶縁膜を備えた有機EL表示素子に関する。

従来の技術

有機EL素子は、自己発光するため視野角依存性がなく、固体素子であるため耐衝撃性に優れ、低電圧駆動、低消費電力および低温域の動作安定性が高いなど、
15 液晶表示素子と比較して種々の利点がある。また、パッシブ型においては単純マトリックスなので低コストのメリットがある。有機EL素子は、これらの利点を有するため、特に携帯端末や車載等のモバイル用途への適用の期待は高く、盛んに研究がなされている。

このような有機EL素子の製造は、一般的に次のような方法によっている。基
20 板上に錫ドープ酸化インジウム（ITO）などの透明電極（ホール注入電極）およびホール輸送層のパターンを形成する。次いで、パッシブ型有機EL素子にあっては絶縁膜のパターンおよび陰極隔壁のパターンを形成した後、有機EL層、電子輸送層および陰極を蒸着によりパターンニングする。また、アクティブ型有機EL素子にあっては、ITOパターンおよびホール輸送層パターンの形成後に
25 有機EL層の隔壁ともなる絶縁膜のパターンを形成した後、有機EL層のパターンをマスキング法により形成し、次いで電子輸送層および陰極を形成する。

ここで、有機EL層としてはAlq₃、BeBq₃の如き基材母体にキナクリドンやクマリンをドープした材料を用い、陰極材料としては、MgやAgの如き

低仕事関数の金属を主体とした材料を用いるのが一般的である。

また、絶縁膜材料としては、アルカリ現像性のアクリル系材料、有機現像性のポリイミド系材料などが一般的に用いられるが、その場合以下の問題があった。

- ホール輸送層、有機EL層、電子輸送層は、ホールや電子を輸送するのに適した材料という要請から、アミン系などの塩基性の材料で構成されることが多い。しかし、これらの材料は微量の水分による構造の変化、有機物による劣化が起こり易いため、絶縁膜材料の透水性が大きかったり、絶縁膜パターン形成時に現像残りがあつたりした場合には、非発光部分（ダークエリア）が広がる現象が起きる。また、低仕事関数の金属を主体として形成される陰極は、酸化され易いため、
- 5 同様の問題が起きる。

- また、特にパッシブ型の場合には、これら塩基性の材料で構成された部分が絶縁膜に直接接する構造をとる。この絶縁膜は、アルカリ現像性または有機現像性を要求されるため、カルボン酸またはフェノール性の酸性を示し、水分を介し前記塩基性の材料と接触面で反応し、または水分が直接に構造を変化させることになる。絶縁膜の透水性が大きい場合、さらに酸による浸食を促進させる原因になっている。また低仕事関数の金属を主体として形成される陰極は、酸と反応して腐食されることにより、ダークスポット（未発光の斑点）の発生することがある。
- 15

- また、形成された絶縁膜の断面形状の、底辺と、エッジ部の接線とがなす角（テーパー角）が大きい値であると、蒸着によって形成される有機EL層にクラックが発生する場合があります、クラック部から水分が侵入する等して発光不良の原因となる場合がある。
- 20

- さらに、従来知られた材料を用いた絶縁膜の場合、特にパッシブ型の場合の陰極形成時に使用されるレジスト剥離液に対する耐性が十分でなく、有機EL表示素子を安定的に製造できなかった。
- 25

従来、このような問題を解決しうる絶縁膜材料は提案されておらず、寿命の十分に長い有機EL素子を安定的に製造することはできなかった。

一方、近年、高精細化のため開口率の高い構造の有機EL表示素子が検討され

ている。このような有機EL素子の製造は、例えば次のような方法によっている。

ガラス等の基板上に駆動用端子を形成し、その上に平坦化性を兼ね備えた絶縁膜を形成する。その上にITOなどの透明電極（ホール注入電極）のパターンを形成する。このときのパターン形成は、通常ウェット・エッチング法によってい
5 る。

さらにその上に、ホール輸送層、有機EL層、電子輸送層、および電子注入電極を順次形成する。

このような構造の有機EL表示素子に使用される絶縁膜には、絶縁膜の上方に形成されるITO電極（ホール注入電極）と絶縁膜下方の駆動用端子との導通を
10 取るための1～15 μm 程度のスルーホールあるいはコの字型の窪みを形成する必要がある。また、平坦化性能に優れること、高い透明性およびレジスト剥離液に対する高い耐性が要求される。

しかし従来、上記のようなスルーホールあるいはコの字型の窪みを形成しうる十分な解像度を持ち、平坦化性能に優れ、かつ高い透明性およびレジスト剥離液
15 に対する高い耐性を持つ絶縁膜を形成しうる材料は提案されていなかった。

発明の開示

本発明の目的は、長寿命の有機EL素子の安定的製造に資する絶縁膜形成用感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

20 本発明の他の目的は、スルーホールあるいはコの字型の窪みを形成できるとともに、平坦化性能に優れ、かつ高い透明性およびレジスト剥離液に対する高い耐性を持つ絶縁膜を形成するための感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

本発明の別の目的は、上記の感放射線性樹脂組成物から形成された絶縁膜を提供することにある。

25 本発明のさらに別の目的は、上記の絶縁膜を備えた有機EL素子を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになる。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、

(1) (a) エポキシ基を持たないアルカリ可溶性樹脂 および

(b) 1, 2-キノンジアジド化合物

を含有してなり そして

(2) 有機EL表示素子の絶縁膜形成用である、

- 5 ことを特徴とする感放射線性樹脂組成物（以下第1組成物ということがある）によって達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、

(1) (a') エポキシ基を持つアルカリ可溶性樹脂 および

(b) 1, 2-キノンジアジド化合物

- 10 を含有してなり そして

(2) 有機EL表示素子の絶縁膜形成用である、

ことを特徴とする感放射線性樹脂組成物によって達成される。

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第3に、

本発明の上記第1組成物または第2組成物から形成された、有機EL表示素子の

- 15 絶縁膜によって達成される。

また、本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第4に、

本発明の上記第1組成物または第2組成物から形成された絶縁膜を備えた有機EL表示素子によって達成される。

20 図面の簡単な説明

図1は、パターン状薄膜の断面形状の良否を判定するための概略図である。

発明の好ましい実施形態

- 以下、本発明について詳述する。まず、第1組成物について説明する。第1組
25 成物はエポキシ基を持たないアルカリ可溶性樹脂 (a) と1, 2-キノンジアジド化合物 (b) を含有する。

エポキシ基を持たないアルカリ可溶性樹脂 (a) としては、例えばエポキシ基を持たないノボラック樹脂（以下単にノボラック樹脂という場合にはエポキシ基

を持たないノボラック樹脂を意味するものとする) およびカルボキシル基やフェノール性水酸基の如き酸性基を有する不飽和単量体の重合体を好ましいものとして挙げるができる。

ノボラック樹脂 :

- 5 本発明に用いられるノボラック樹脂は、フェノール類とアルデヒド類とを酸触媒存在下で重縮合して得られる。この際使用されるフェノール類としては、例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、*o*-ブチルフェノール、*m*-ブチルフェノール、*p*-ブチルフェノール、2, 3-キシレノール、
10 2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノール、*p*-フェニルフェノール、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、ピロガロール、 α -ナフトール、 β -ナフトール、ビスフェノールA、ジヒドロキシ安息香酸エステル、没食子酸エステル、
15 *o*-ニトロフェノール、*m*-ニトロフェノール、*p*-ニトロフェノール、*o*-クロロフェノール、*m*-クロロフェノール、*p*-クロロフェノール等を挙げるができる。これらの化合物のうち*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール
20 ル等が好ましい。これらのフェノール類は、単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

- また、上記フェノール類と重縮合するアルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアルデヒド、 α -フェニルプロピルアルデヒド、 β -
25 -フェニルプロピルアルデヒド、*o*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*o*-クロロベンズアルデヒド、*m*-クロロベンズアルデヒド、*p*-クロロベンズアルデヒド、*o*-ニトロベンズアルデヒド、*m*-ニトロベンズアルデヒド、*p*-ニトロベンズアルデ

ヒド、*o*-メチルベンズアルデヒド、*m*-メチルベンズアルデヒド、*p*-メチルベンズアルデヒド、*o*-エチルベンズアルデヒド、*m*-エチルベンズアルデヒド、*p*-エチルベンズアルデヒド、*p*-*n*-ブチルアルデヒド、フルフラール、1-ナフトアルデヒド、2-ナフトアルデヒド、2-ヒドロキシ-1-ナフトアルデヒド等を挙げることができる。また、反応中にアルデヒドを生成する化合物として、トリオキサン等も前記アルデヒド類と同様に使用できる。これらのうち、特にホルムアルデヒドを好適に用いることができる。これらのアルデヒド類およびアルデヒドを生成する化合物は、単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。アルデヒド類はフェノール類1molに対して、好ましくは0.7
5
10
~3mol、より好ましくは0.7~2molの割合で使用される。

酸触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸、*p*-トルエンスルホン酸、蟻酸、酢酸、シュウ酸等を使用することができる。その使用量は、フェノール類1mol当り $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-1}$ molが好ましい。

重縮合の反応には、好ましくは反応媒質として水が用いられるが、重縮合の反応において使用するフェノール類がアルデヒド類の水溶液に溶解せず、反応初期から不均一系になる場合には、反応媒質として親水性有機溶媒を使用することもできる。この際使用される溶媒としては、例えばメタノール、エタノール、ブタノールの如きアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサンの如き環状エーテル類を挙げることができる。これらの反応媒質の使用量は、反応原料100重量部
15
20
部当り、20~100重量部が好ましい。

縮合の反応温度は、反応原料の反応性に応じて適宜調節することができる。好ましくは10~200℃である。重縮合の反応終了後、系内に存在する未反応原料、触媒および反応媒質を除去するため、好適には温度を130~230℃に上昇させ、減圧下に揮発分を留去し、ノボラック樹脂を回収することができる。このとき、必要に応じて重縮合反応後の反応混合物を適当な溶剤で洗浄したのちノボラック樹脂の回収工程を行ってもよい。
25

また、ノボラック樹脂のポリスチレン換算重量平均分子量（以下、「Mw」という。）は、好ましくは2,000~20,000の範囲であり、3,000~

- 15, 000の範囲であることがより好ましい。Mwが20, 000を超えると、組成物をウェハーに均一に塗布することが困難となる場合があり、さらに現像性および感度が低下する場合がある。一方、Mwが2, 000未満の場合には、後述の現像工程において、放射線照射部のみならず放射線未照射部も現像液に対する溶解性を持つことになるため、パターン形成ができなくなる場合がある。

酸性基を持つ不飽和単量体の重合体

酸性基を持つ不飽和単量体としては、不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物およびフェノール性水酸基含有不飽和単量体が好ましく用いられる。これらは1種または2種以上一緒に用いられる。

- 10 重合体はこれらの不飽和単量体の重合体または共重合体あるいはこれらの不飽和単量体と他のオレフィン性不飽和単量体との共重合であることができる。

- 不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸無水物としては、例えば α -ビニル安息香酸、 m -ビニル安息香酸、 p -ビニル安息香酸またはこれらのアルキル、アルコキシル、ハロゲン、ニトロ、シアノ、アミドもしくはエステルで置換された置換体；

- 15 メタクリル酸、アクリル酸もしくはこれらの α -位がハロアルキル、アルコキシル、ハロゲン、ニトロもしくはシアノで置換された α -位置置換体；
マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、無水フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸、1, 4-シクロヘキセンジカルボン酸の如き不飽和ジカルボン酸またはこれらの一方のカルボキシル基がメチル、エチル、プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、 ter -ブチル、フェニル、 o -トルイル、 m -トルイルもしくは p -トルイルエステル基となったハーフエステルまたは一方のカルボキシル基がアミド基となったハーフアミドを挙げることができる。

- また、フェノール性水酸基含有不飽和単量体としては、例えば o -ヒドロキシスチレン、 m -ヒドロキシスチレン、 p -ヒドロキシスチレンまたはこれらのアルキル、アルコキシル、ハロゲン、ハロアルキル、ニトロ、シアノ、アミド、エステルもしくはカルボキシルで置換された置換体；

ビニルヒドロキノン、5-ビニルピロガロール、6-ビニルピロガロール、1-

ビニルフロログリシノールの如きポリヒドロキシビニルフェノール類を挙げることができる。

- これらの酸性基を持つ不飽和単量体のうち、好ましく使用されるものとして、
 m-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、
 5 マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸を挙げることができる。これらは1種
 または2種以上を併用することができる。

- また、その他のラジカル重合性のオレフィン性不飽和単量体としては、例えば
 スチレン、またはスチレンの α -アルキル、o-アルキル、m-アルキル、p-
 アルキル、アルコキシル、ハロゲン、ハロアルキル、ニトロ、シアノ、アミドも
 10 しくはエステルで置換された置換体；

ブタジエン、イソプレン、クロロプレンの如きオレフィン類；

- メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、n-プロピル（メ
 タ）アクリレート、i-プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）ア
 クリレート、sec-ブチル（メタ）アクリレート、ter-ブチル（メタ）ア
 15 クリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、ネオペンチル（メタ）アクリレー
 ト、イソアミルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリ
 レート、アダマンチル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、プ
 ロパギル（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ナフチル（メ
 タ）アクリレート、アントラセニル（メタ）アクリレート、アントラキノニル
 20 （メタ）アクリレート、ピペロニル（メタ）アクリレート、サリチル（メタ）ア
 クリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレ
 ート、フェネチル（メタ）アクリレート、クレジル（メタ）アクリレート、グリ
 シジル（メタ）アクリレート、1, 1, 1-トリフルオロエチル（メタ）アクリ
 レート、パーフルオロエチル（メタ）アクリレート、パーフルオロ-n-プロピ
 25 ル（メタ）アクリレート、パーフルオロ-i-プロピル（メタ）アクリレート、
 トリフェニルメチル（メタ）アクリレート、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]
⁶]デカン-8-イル（メタ）アクリレート（当該技術分野で慣用的に「ジシク
 ロペンタニル（メタ）アクリレート」といわれている）、クミル（メタ）アクリ

レート、3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル(メタ)アクリレート、3-(N,N-ジメチルアミノ)エチル(メタ)アクリレート、フリル(メタ)アクリレート、フルフリル(メタ)アクリレートの如き(メタ)アクリル酸エステル;

- 5 (メタ)アクリル酸アニリド、(メタ)アクリル酸アミド、または(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミド、(メタ)アクリル酸N,N-ジエチルアミド、(メタ)アクリル酸N,N-ジプロピルアミド、(メタ)アクリル酸N,N-ジイソプロピルアミド、(メタ)アクリル酸アントラニルアミド、(メタ)アクリロニトリル、アクロレイン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化
10 ビニリデン、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、酢酸ビニル、N-フェニルマレイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド、N-メタクリロイルフタルイミド、N-アクリロイルフタルイミド等を用いることができる。

- これらのうち、好ましいその他のオレフィン性不飽和単量体として、スチレン、ブタジエン、フェニル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、
15 ジシクロペンタニル(メタ)アクリレートを挙げることができる。これらは1種または2種以上を併用することができる。

- これらのその他のオレフィン性不飽和単量体の共重合割合は、アルカリ可溶性を付与せしめる基の種類によって異なる。フェノール性水酸基含有不飽和単量体の共重合割合は、フェノール性水酸基含有不飽和単量体とその他のオレフィン性
20 不飽和単量体との合計量に対して、好ましくは0~30重量%、より好ましくは5~20重量%である。また、不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸無水物の場合、その他のオレフィン性不飽和単量体の共重合割合は、不飽和カルボン酸および不飽和カルボン酸無水物とその他のオレフィン性不飽和単量体との合計量に対して、好ましくは0~90重量%、より好ましくは10~80重量%である。
25 これらその他のオレフィン性不飽和単量体の共重合割合が水酸基またはカルボキシル基の如き酸性基を持つ不飽和単量体に対して前述した割合を超えるとアルカリ現像性が不十分となる場合がある。

酸性基を持つ不飽和単量体の重合体の合成に用いられる溶媒としては、例えば

- メタノール、エタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール類；テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサンなどのエーテル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート
- 5 などのエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルなどのジエチレングリコール類；プロピレングリコールメチルエーテル、プロピレングリコールエチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールブチルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールエチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールプロピルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールブチルエーテルプロピオネートなどのプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、4-ヒドロキシー-4-メチル-2
- 20 -ペンタノンなどのケトン類；および酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシー-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシー-2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、
- 25 3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸プロピル、3-ヒドロキシプロピオン酸ブチル、2-ヒドロキシー-3-メチルブタン酸メチル、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸プロピル、

- エトキシ酢酸ブチル、プロポキシ酢酸メチル、プロポキシ酢酸エチル、プロポキシ酢酸プロピル、プロポキシ酢酸ブチル、ブトキシ酢酸メチル、ブトキシ酢酸エチル、ブトキシ酢酸プロピル、ブトキシ酢酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、
- 5 2-メトキシプロピオン酸ブチル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸ブチル、2-ブトキシプロピオン酸メチル、2-ブトキシプロピオン酸エチル、2-ブトキシプロピオン酸プロピル、2-ブトキシプロピオン酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-
- 10 メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸プロピル、3-エトキシプロピオン酸ブチル、3-プロポキシプロピオン酸メチル、3-プロポキシプロピオン酸エチル、3-プロポキシプロピオン酸プロピル、3-プロポキシプロピオン酸ブチル、3-ブトキシプロピオン酸メチル、
- 15 3-ブトキシプロピオン酸エチル、3-ブトキシプロピオン酸プロピル、3-ブトキシプロピオン酸ブチルなどのエステル類が挙げられる。これらの溶媒の使用量は、反応原料100重量部当り、好ましくは20～1,000重量部である。

- 酸性基を持つ不飽和単量体の重合体の製造に用いられる重合開始剤としては、一般的にラジカル重合開始剤として知られているものが使用でき、例えば2,
- 20 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス-(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス-(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)などのアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシピバレート、1, 1'-ピス-(t-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンなどの有機過酸化物；および過酸化水素が挙げられる。
- 25 ラジカル重合開始剤として過酸化物を用いる場合には、過酸化物を還元剤とともに用いてレドックス型開始剤としてもよい。

本発明で用いられる酸性基を持つ不飽和単量体の重合体の別の合成法としては、前述の酸性基を持つ不飽和単量体の、フェノール性水酸基またはカルボキシル基

をアルキル基、アセチル基、フェナシル基等の保護基で保護したモノマーに相当するモノマーの単独重合体または該相当するモノマーとその他のオレフィン性不飽和単量体との共重合体を得た後、加水分解等の反応で脱保護することによりアルカリ可溶性を付与する方法によっても合成できる。

- 5 本発明で用いられる酸性基を持つ不飽和単量体の重合体としては、水素添加等の処理により透明性や軟化点が修正されたものを使用してもよい。

本発明において使用される、酸性基を持つ不飽和単量体の重合体のポリスチレン換算重量平均分子量は、好ましくは2,000~100,000、より好ましくは3,000~50,000、特に好ましくは5,000~30,000である。

10 る。この範囲でパターン形状、解像度、現像性および耐熱性と、現像性および感度のバランスに優れた感放射線性樹脂組成物を与えることができる。

かかる重合体の市販品としては、マルカリンカーM、同PHM-C（以上、丸善石油化学（株）製）、VP-1500（日本曹達（株）製）等のヒドロキシスチレン（共）重合体またはその部分水素添加物等を挙げることができる。

15 1, 2-キノンジアジド化合物

本発明で用いられる（b）1, 2-キノンジアジド化合物としては、放射線を吸収してカルボン酸を発生する構造を有する1, 2-キノンジアジド化合物が好適に使用できる。例えば1, 2-ベンゾキノンジアジドスルホン酸エステル、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、1, 2-ベンゾキノンジアジドスルホン酸アミド、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸アミド等を挙げる

20 ことができる。

これらの具体例としては、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、

25 2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のトリヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類；

- 2, 2', 4, 4' -テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 2', 4, 4' -テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 3' -テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 3' -テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4' -テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4' -テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 2' -テトラヒドロキシ-4' -メチルベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 2' -テトラヒドロキシ-4' -メチルベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4' -テトラヒドロキシ-3' -メトキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4' -テトラヒドロキシ-3' -メトキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のテトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；
- 2, 3, 4, 2', 6' -ペンタヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 2', 6' -ペンタヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のペンタヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル；
- 2, 4, 6, 3', 4', 5' -ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 4, 6, 3', 4', 5' -ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、3, 4, 5, 3', 4', 5' -ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、3, 4, 5, 3', 4', 5' -ヘキサヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド

- ー5ースルホン酸エステル等のヘキサヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル;
- ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン-1,
- 5 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、トリ(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、トリ(p-ヒドロキシフェニル)メタ
- 10 ン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 1, 1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 1, 1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸
- 15 エステル、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 2-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 2-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 1, 3-トリス
- 20 (2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、4, 4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビス
- 25 フェノール-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、4, 4'-[1-[4-[1-[4-ヒドロキシフェニル]-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、ビス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-

ヒドロキシフェニルメタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、ビス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-2-ヒドロキシフェニルメタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロピインデン-5, 6, 7, 5', 5, 6', 7'-ヘキサノール-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロピインデン-5, 6, 7, 5', 6', 7'-ヘキサノール-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 2, 4-トリメチル-7, 2', 4'-トリヒドロキシフラバン-1; 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 2, 4-トリメチル-7, 2', 4'-トリヒドロキシフラバン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等の(ポリヒドロキシフェニル)アルカンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルが挙げられる。

これらの化合物のほかに、J. Kosar 著 "Light-Sensitive Systems" 339~352 (1965)、John Wiley & Sons 社 (New York) や W. S. De Fores 著 "Photoresist" 50 (1975) McGraw-Hill, Inc. (New York) に記載されている1, 2-キノンジアジド化合物を用いることができる。

これらは、その一部または全量を上記(a)アルカリ可溶性樹脂と反応させて縮合体を形成した形態で用いてもよい。

これらの1, 2-キノンジアジド化合物のうち、好ましくは、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 4, 6-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のトリヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル類;

2, 3, 4, 3'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキ

シベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のテトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル; ビス(2, 4-ジヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、ビス(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、トリ(p-ヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 1, 1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 2-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルが挙げられる。

さらに好ましくは、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシ-3'-メトキシベンゾフェノン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル等のテトラヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル; 1, 1, 1-トリ(p-ヒドロキシフェニル)エタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)メタン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、2, 2-ビス(2, 3, 4-トリヒドロキシフェニル)プロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル、1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステルが挙げられる。

上記の1, 2-キノンジアジド化合物は単独で、または2種以上を混合して用

いることができる。

- (b) 1, 2-キノンジアジド化合物の添加量は (a) アルカリ可溶性樹脂 100 重量部に対して、好ましくは 5~100 重量部、より好ましくは 10~50 重量部である。この添加量が 5 重量部未満のときは、パターンニングが困難になる場合があり、一方、100 重量部を超える場合は、アルカリ性水溶液からなる現像液による現像が困難となる場合がある。

- 上記 (a) アルカリ可溶性樹脂および (b) 1, 2-キノンジアジド化合物を含有する感放射線性樹脂組成物から形成された絶縁膜は、現像残滓がなく、かつ有機 EL 素子用として透水性が十分に低く、微量の水分が原因のダークエリアの発生を押さえることができる。

(c) 塩基性含窒素化合物

- 本発明の感放射線性樹脂組成物は、(c) 塩基性含窒素化合物を含有することができる。(c) 塩基性含窒素化合物を含有することによって該組成物から形成された絶縁膜は、塩基性材料で構成されるホール輸送層、有機 EL 層、および電子輸送層ならびに低仕事関数の金属を主体として構成される陰極との反応性が十分に抑制されており、これらが浸食されることによるダークスポットの発生を押さえることができる。

本発明に用いられる (c) 塩基性含窒素化合物としては、露光やバークにより塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましく、例えば、

- 20 ①下記一般式 (1)



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アリール基、またはアラルキル基を示す。ただし、 R^1 、 R^2 および R^3 が同時に水素原子となることはない。)

- 25 で表される化合物 (以下、「含窒素化合物 (I)」という。)、

②同一分子内にアミノ基窒素原子を 2 個有するジアミノ化合物 (以下、「含窒素化合物 (II)」という。)、

③窒素原子を 3 個以上有する重合体 (以下、「含窒素化合物 (III)」という。)、

④アミド基含有化合物、

⑤ウレア化合物、および

⑥含窒素複素環化合物を挙げることができる。これら塩基性含窒素化合物は1種または2種以上一緒に使用することができる。

- 5 ①含窒素化合物 (I) の具体例としては、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミンの如きモノアルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミンの如きジアルキルアミン類；トリエチルアミン、トリー-n-プロピルアミン、トリー-n-ブチルアミン、トリー-n-ペンチルアミン、トリー-n-ヘキシルアミン、トリー-n-ヘプチルアミン、トリー-n-オクチルアミン、トリー-n-ノニルアミン、トリー-n-デシルアミンの如きトリアルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N, N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロア
- 10 ニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミンの如き芳香族アミン類を挙げることができる。
- 15

これらのうち、トリアルキルアミン類が好ましい。

- ②含窒素化合物 (I I) の具体例としては、エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン等を挙げることができる。
- 20
- 25

③含窒素化合物 (I I I) の具体例としては、ポリ(4-ピリジン)、ポリ

(2-ピリジン)、ポリ(N-2-ピロリドン)、ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリ(ジメチルアミノエチルアクリルアミド)等を挙げることができる。

上記④アミド基含有化合物の具体例としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

上記⑤ウレア化合物の具体例としては、尿素、メチルウレア、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア、1, 1, 3, 3-テトラメチルウレア、1, 3-ジフェニルウレア、トリブチルチオウレア等を挙げることができる。

上記、⑥含窒素複素環化合物の具体例としては、イミダゾール、ベンズイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾールの如きイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、N-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、8-オキシキノリン、アクリジンの如きピリジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、4-メチルモルホリン、ピペラジン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン等を挙げることができる。これらのうち、ピリジン類が特に好ましく使用できる。

これらの塩基性含窒素化合物のうち、①含窒素化合物(I)および⑥含窒素複素環化合物が好ましく用いられる。

本発明において、(c) 塩基性含窒素化合物は、単独でまたは2種以上一緒に使用することができる。

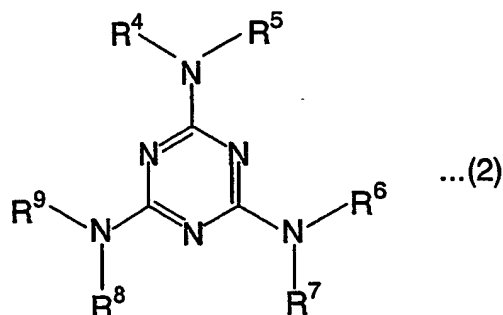
25 本発明における塩基性含窒素化合物の使用量は、(a) アルカリ可溶性樹脂100重量部当り、好ましくは0.01~20重量部、より好ましくは0.05~10重量部である。この場合、塩基性含窒素化合物の使用量が0.01重量部未満では、有機EL素子の寿命の向上効果が十分に得られない場合があり、また2

0重量部を超えると、感放射線性樹脂組成物としての感度や露光部の現像性が低下する場合がある。

(d) メラミン化合物およびエポキシ化合物のうちから選ばれる少なくとも一つの化合物

- 5 本発明の感放射線性樹脂組成物は、(d) メラミン化合物およびエポキシ化合物のうちから選ばれる少なくとも一つの化合物をさらに含有することができる。この化合物 (d) を含有することによって、該組成物から形成された絶縁膜は、特にパッシブ型液晶表示素子の陰極形成時に使用されるレジスト剥離液に対する耐性が十分に高く、レジスト剥離液に晒されても絶縁膜が剥離することがない。

- 10 本発明で使用されるメラミン類は、下記式 (2) で表される。



- (式中、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^9$ は同一でも異なってもよく、水素原子または $-\text{CH}_2\text{OR}$ 基を示し、 R は水素原子または $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ のアルキル基を示す。ただし、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^9$ のうち、少なくとも1つは必ず $-\text{CH}_2\text{OR}$ 基である。)

- 上記式 (2) で表されるメラミン類としては、例えばヘキサメチロールメラミン、ヘキサブチロールメラミン、部分メチロール化メラミンおよびそのアルキル化体、テトラメチロールベンゾグアナミン、部分メチロール化ベンゾグアナミンおよびそのアルキル化体等を挙げることができる。

これらメラミン類のうち、市販されているサイメル300、301、303、370、325、327、701、266、267、238、1141、272、202、1156、1158、1123、1170、1174、UFR65、300 (以上、三井サイアナミッド (株) 製)、

ニカラックMx-750、-032、-706、-708、-40、-31、ニカラックMs-11、ニカラックMw-30（以上、三和ケミカル社製）などを好ましく使用することができる。

- 5 これらメラミン類の添加量は、(a) アルカリ可溶性樹脂100重量部に対し、好ましくは1~100重量部、より好ましくは5~50重量部である。添加量が1重量部より少ないと架橋密度が低下し、絶縁膜形成後の耐アルカリ性に劣る場合があり、また100重量部を超えると組成全体のアルカリ溶解性が高くなりすぎるため、現像後の残膜率が低化するという問題が起こり易くなる。

- 10 本発明で用いられるエポキシ樹脂としては、例えばフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、環式脂肪族エポキシ樹脂、脂肪族ポリグリシジルエーテルなどが好ましく挙げられる。具体的には例えば下記のような市販品を用いることができる。

- 15 フェノールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばエピコート152、154（以上、油化シェルエポキシ（株）製）、EPPN 201、202（以上、日本化薬（株）製）等が挙げられる。

クレゾールノボラック型エポキシ樹脂としては、例えばEOCN-102、103S、104S、1020、1025、1027（以上、日本化薬（株）製）、エピコート180S75（油化シェルエポキシ（株）製）等が挙げられる。

- 20 ビスフェノールA型エポキシ樹脂としては、例えばエピコート1001、1002、1003、1004、1007、1009、1010、828（以上、油化シェルエポキシ（株）製）等が挙げられる。

ビスフェノールF型エポキシ樹脂としては、例えばエピコート807（油化シェルエポキシ（株）製）等が挙げられる。

- 25 環式脂肪族エポキシ樹脂としては、例えばCY-175、177、179（以上、チバガイギー（社）製）、ERL-4234、4299、4221、4206（以上、U. U. C（社）製）、ショーダイン509（昭和電工（株）製）、アルダライトCY-182、192、184（以上、チバガイギー（社）製）、エ

ピクロン200、400（以上、大日本インキ（株）製）、エピコート871、872（以上、油化シェルエポキシ（株）製）、ED-5661、5662（以上、セラニーズコーティング（株）製）等が挙げられる。

脂肪族ポリグリシジルエーテルとしては、例えばエポライト100MF、200E、400E（以上、共栄社油脂化学工業（株）製）、エピオールTMP（日本油脂（株）製）等が挙げられる。

これらは、2種以上組み合わせて用いることもできる。

エポキシ樹脂の添加量は、（a）アルカリ可溶性樹脂100重量部に対して好ましくは1～100重量部であり、さらに好ましくは5～50重量部である。

10 その他の添加剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない限りにおいて、その他の添加剤をさらに使用することができる。このようなその他の添加剤としては、例えば、増感剤、界面活性剤、接着助剤、保存安定剤、消泡剤等が挙げられる。

15 上記増感剤は、本発明の感放射線組成物の放射線に対する感度を向上させる目的で配合することができる。増感剤としては、例えば2H-ピリド-（3，2-b）-1，4-オキサジン-3（4H）-オン類、10H-ピリド-（3，2-b）-（1，4）-ベンゾチアジン類、ウラゾール類、ヒダントイン類、バルビツール酸類、グリシン無水物類、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール類、アロキサン類、マレイミド類等が挙げられる。これらの増感剤の配合量は、（b）1，
20 2-キノンジアジド化合物100重量部に対して、好ましくは100重量部以下、より好ましくは1～50重量部である。

上記界面活性剤は、塗布性、例えばストリエーションや乾燥塗膜形成後の放射線照射部の現像性を改良するために配合することができる。

25 界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルの如きポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルの如きポリオキシエチレン

- アリールエーテル類、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、の如きポリエチレングリコールジアルキルエステル等のノニオン系界面活性剤；エフトップEF301、303、352（新秋田化成（株）製）、メガファックF171、172、173（大日本インキ（株）製）、
- 5 フロラードFC430、431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC-101、102、103、104、105、106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤；オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）、アクリル酸系またはメタクリル酸系（共）重合体ポリフロノ. 57、95（共栄社化学（株）製）等が挙げら
- 10 れる。このような界面活性剤の配合量は、組成物の固形分当り、好ましくは2重量部以下、より好ましくは1重量部以下である。

上記接着助剤は、本発明の感放射線性組成物から形成された絶縁膜と基板との密着性を改良するために使用することができる。

- このような接着助剤としては、官能性シランカップリング剤が好ましく使用さ
- 15 れ、例えばカルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシランカップリング剤が挙げられる。具体的にはトリメトキシシリル安息香酸、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、
- 20 β -(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランなどが挙げられる。このような界面活性剤の配合量は、組成物の固形分100重量部当り、好ましくは15重量部以下、より好ましくは10重量部以下である。

本発明の感放射線性樹脂組成物は、通常溶媒に溶解させた状態に調整され、使用される。

- 25 本発明の感放射線性樹脂組成物の調製に用いられる溶媒としては、上記の（a）アルカリ可溶性樹脂、（b）1, 2-キノンジアジド化合物、（c）塩基性含窒素化合物、（d）メラミン類、エポキシ樹脂類、および任意に添加されるその他の添加剤を均一に溶解し、各成分と反応しないものが用いられる。

本発明の感放射線性樹脂組成物の調製に用いられる溶媒の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルの如きグリコールエーテル類；メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテートの如きエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類；ジエチレ
5 ングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルの如きジエチレングリコールアルキルエーテル類；プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテートの如きプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類；トルエン、キシレンの如き芳香族炭化水素類；メチルエ
10 チルケトン、シクロヘキサノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトンの如きケトン類、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、オキシ酢酸エチル、2-ヒ
15 ドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸ブチルの如きエステル類を挙げることができる。

これらの溶剤の中で、溶解性、各成分との反応性および塗膜の形成のしやすさ
20 から、グリコールエーテル類、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類、エステル類およびジエチレングリコール類が好ましく用いられる。

これらの溶剤は、単独でまたは混合して用いることができる。

さらに必要に応じて、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジエチ
25 レングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、

γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテート、カルピトールアセテート等の高沸点溶剤を添加することもできる。

本発明の感放射線性樹脂組成物は、上記の溶媒を用いて調製される。その使用目的により、適宜の固形分濃度を採用できるが、例えば、固形分濃度20～40

5 重量%とすることができる。

また上記のように調製された組成物溶液は、孔径0.2 μ m程度、さらに好ましくは0.1 μ m程度のミリポアフィルタなどを用いて濾過した後、使用に供することもできる。

以上説明した本発明の第1組成物は有機EL表示素子の絶縁膜を形成するため
10 に用いられる。

次に、本発明の第2組成物について説明する。

第2組成物は(a')エポキシ基を持つアルカリ可溶性樹脂および(b)1,2-キノンジアジド化合物を含有してなる。

(a')エポキシ基を含有するアルカリ可溶性樹脂

15 本発明の第2組成物は、(a)エポキシ基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有しており、アルカリ性現像液に対して適切な溶解性を有するとともに、特別な硬化剤を併用しなくとも加熱により容易に硬化させることができる。

本発明に用いられる(a)エポキシ基を含有するアルカリ可溶性樹脂としては、エポキシ基を有しアルカリ可溶性である限り特に制限はないが、例えば
20 (1 a')エポキシ基を含有する不飽和単量体、(2 a')不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、およびフェノール性水酸基を有する不飽和単量体から選ばれる少なくとも一つの単量体、ならびに(3 a')前記(1 a')(2 a')以外のオレフィン系不飽和化合物を共重合して得られる共重合体であることができる。

上記(1 a')エポキシ基を含有する不飽和単量体としては、例えば(メタ)
25 アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸- β -メチルグリシジル、(メタ)アクリル酸- β -エチルグリシジル、(メタ)アクリル酸- β -プロピルグリシジル、 α -エチルアクリル酸グリシジル、 α -エチルアクリル酸- β -メチルグリシジル、(メタ)アクリル酸-3-メチル-3,4-エポキシブチル、(メタ)ア

- クリル酸-3-エチル-3, 4-エポキシブチル、(メタ)アクリル酸-4-メチル-4, 5-エポキシペンチル、(メタ)アクリル酸-5-メチル-5, 6-エポキシヘキシルの如きエポキシ基を有する(メタ)アクリル酸エステル類；
o-ビニルベンジルグリシジルエーテル、m-ビニルベンジルグリシジルエーテル、
5 p-ビニルベンジルグリシジルエーテル、 α -メチル-o-ビニルベンジルグリシジルエーテル、 α -メチル-m-ビニルベンジルグリシジルエーテル、 α -メチル-p-ビニルベンジルグリシジルエーテルの如きエポキシ基を有するスチレン誘導体類；
2, 3-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2, 4-ジグリシジルオキシメチルスチレン、
10 2, 5-ジグリシジルオキシメチルスチレン、2, 6-ジグリシジルオキシメチルスチレンの如き2つのエポキシ基を有するスチレン誘導体類；
2, 3, 4-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2, 3, 5-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2, 3, 6-トリグリシジルオキシメチルスチレン、
3, 4, 5-トリグリシジルオキシメチルスチレン、2, 4, 6-トリグリシ
15 ルオキシメチルスチレンの如き3つのエポキシ基を有するスチレン誘導体類が挙げられる。

- これらのうち、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸- β -メチルグリシジル、o-ビニルベンジルグリシジルエーテル、m-ビニルベンジルグリシジルエーテル、p-ビニルベンジルグリシジルエーテルが、得られる絶縁膜
20 の透明性、現像性、耐溶剤性の点から好ましく用いられる。

これらは1種または2種以上を一緒にして使用することができる。

(1 a') エポキシ基を含有する不飽和単量体の共重合の割合は、好ましくは20~90重量%であり、より好ましくは30~80重量%であり、とりわけ好ましくは40~70重量%である。

- 25 この値が20%未満であると、ITO電極のウェット・エッチングの際に用いる剥離液に対する耐性が不十分となる場合があり、一方90重量%を超えるとアルカリ性現像液に対する溶解性が低くなりすぎ、現像性に問題が生じる場合がある。

上記(2 a') 不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物、およびフェノール性水酸基を有する不飽和単量体から選ばれる少なくとも一つの単量体としては、例えば o -ヒドロキシスチレン、 m -ヒドロキシスチレンおよび p -ヒドロキシスチレン、ならびにこれらのアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ハロアルキル、

5 ニトロ、シアノ、アミド、エステル、カルボキシ置換体の如きヒドロキシスチレン類；

ビニルヒドロキノン、5-ビニルピロガロール、6-ビニルピロガロール、1-ビニルフログリシノール等のポリヒドロキシビニルフェノール類；

o -ビニル安息香酸、 m -ビニル安息香酸、および p -ビニル安息香酸、ならび

10 にこれらのアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ、アミド、エステル置換体の如きビニル安息香酸類；

メタクリル酸およびアクリル酸、ならびにこれらの α -位のハロアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ置換体の如き(メタ)アクリル酸類；

マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン

15 酸および1, 4-シクロヘキセンジカルボン酸等の二価の不飽和カルボン酸、ならびにこれらのメチル、エチル、プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 sec -ブチル、 ter -ブチル、フェニル、 o -、 m -、 p -トルイルハーフエステルおよびハーフアミドの如き二価の不飽和カルボン酸類を好ましいものとして挙げるができる。

20 これらのうち、(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸が現像性の点から好ましく用いられる。

これらは1種または2種以上を一緒にして使用することができる。

(2 a') 単量体の共重合の割合は、好ましくは3~45重量%であり、より好ましくは6~30重量%であり、さらに好ましくは10~25重量%である。

25 この値が3重量%未満であると、アルカリ現像液に対する現像性が低すぎる場合となる場合があり、一方この値が45重量%を超えると、得られる感放射線性樹脂組成物が放射線照射部のみならず放射線未照射部もアルカリ現像液に対する溶解性を有するようになり、パターン形成ができなくなる場合がある。

- (3 a') 前記 (1 a') (2 a') 以外のオレフィン系不飽和化合物としては、例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*sec*-ブチルメタクリレート、*t*-ブチルメタクリレートの如きメタクリル酸アルキルエステル；メチルアクリレート、イソプロピルアクリレートの如き
- 5 アクリル酸アルキルエステル；シクロヘキシルメタクリレート、2-メチルシクロヘキシルメタクリレート、トリシクロ [5. 2. 1. 0². 6] デカン-8-イルメタクリレート（当該技術分野で慣用名として「ジシクロペンタニルメタクリレート」といわれている）、ジシクロペンタニルオキシエチルメタクリレート、イソボロニルメタクリレートの如きメタクリル酸環状アルキルエステル；シクロ
- 10 ヘキシルアクリレート、2-メチルシクロヘキシルアクリレート、トリシクロ [5. 2. 1. 0². 6] デカン-8-イルアクリレート（当該技術分野で慣用名として「ジシクロペンタニルアクリレート」といわれている）、ジシクロペンタニルオキシエチルアクリレート、イソボロニルアクリレートの如きアクリル酸環状アルキルエステル；フェニルメタクリレート、ベンジルメタクリレートの如
- 15 きメタクリル酸アリールエステル；フェニルアクリレート、ベンジルアクリレートの如きアクリル酸アリールエステル；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルの如きジカルボン酸ジエステル；2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートの如きヒドロキシアルキルエステル；およびスチレン、 α -メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メ
- 20 チルスチレン、ビニルトルエン、*p*-メトキシスチレン、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリルアミド、メタクリルアミド、酢酸ビニル、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、フェニルマレイミド、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、
- 25 ネオペンチルグリコールジアクリレート、グリセロールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、グリセロールジメタクリレートなどが挙げられる。

これらのうち、スチレン、ブタジエン、アクリル酸 n -プロピル、トリシクロ
[5. 2. 1. 0². 6] デカン-8-イルアクリレート、メチルメタクリレー
ト、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、 n -ブチルメタクリレートなどが現
像性、得られる絶縁膜の透明性の点から好ましく用いられる。

5 これらは、単独であるいは組み合わせて用いられる。

(3 a') 単量体の共重合の割合は、好ましくは2~80重量%であり、より好
ましくは5~60重量%であり、さらに好ましくは10~40重量%である。

上記の如き(1 a')、(2 a') および(3 a') を共重合する際に用いられる
溶媒および重合開始剤としては、第1組成物に用いられる酸性基を持つ不飽和單
10 量体の重合体について記載したものと同一ものが同じように使用される。

(1 a')、(2 a')、および(3 a') を共重合する際に、分子量を調整するた
めに分子量調整剤を使用することができる。その具体例としては、クロロホルム、
四臭化炭素の如きハロゲン化炭化水素類； n -ヘキシルメルカプタン、 n -オク
チルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタン、 $tert$ -ドデシルメルカプタ
15 ン、チオグリコール酸の如きメルカプタン類；ジメチルキサントゲンスルフィド、
ジイソプロピルキサントゲンジスルフィドの如きキサントゲン類；ターピノーレ
ン、 α -メチルスチレンダイマー等が挙げられる。

(a') エポキシ基を有するアルカリ可溶性樹脂のポリスチレン換算重量平均
分子量(Mw) は、好ましくは2,000~100,000、より好ましくは3,
20 000~50,000、特に好ましくは5,000~30,000である。この
範囲でパターン形状、解像度、現像性および耐熱性と、現像性および感度のバラ
ンスに優れた感放射線性樹脂組成物を与えることができる。

重量平均分子量が100,000を超えると、組成物をウェハーに均一に塗布
することが困難となる場合があり、さらに現像性および感度が低下する場合があ
25 る。一方、重量平均分子量が2,000未満の場合には、露光部のみならず未露
光部もアルカリ現像液に対する溶解性を示すことがあり、パターンが形成できな
い場合がある。

また共重合を行う前に上記(2 a') 単量体のカルボキシル基やフェノール性

水酸基に保護基を導入しておき、共重合後に脱保護することによってアルカリ可溶性を付与する方法で(a')成分を合成してもよい。

本発明の組成物から得られる絶縁膜は十分な透明性を有しているが、例えば上記のように合成した(a')成分に対して水素添加処理等を行うことにより可視光における透明性をさらに改善することができる。また、この処理により軟化点を

第2組成物に用いられる1, 2-キノンジアジド化合物としては、第1組成物に用いられる1, 2-キノンジアジド化合物と同じものを挙げるができる。

上記の1, 2-キノンジアジド化合物は単独で、または2種以上を一緒に用いることができる。

(b) 1, 2-キノンジアジド化合物の添加量は(a)エポキシ基を有するアルカリ可溶性樹脂100重量部に対して、好ましくは5~100重量部、より好ましくは10~50重量部である。この添加量が5重量部未満のときは、パターンニングが困難になる場合があり、一方、100重量部を超える場合は、アルカリ性水溶液からなる現像液による現像が困難となる場合がある。

本発明の第2組成物には、本発明の目的を損なわない限りにおいて、その他の添加剤を使用することができる。このようなその他の添加剤としては、例えば、増感剤、界面活性剤、接着助剤、保存安定剤、消泡剤等が挙げられる。

これらの他の添加剤としては、第1組成物について例示したものと同一ものを挙げるができる。

また、第2組成物は、通常、第1組成物について例示した溶媒と同じ溶媒に溶解させた状態に調製される。その使用目的により、適宜の固形分濃度を採用できるが、例えば、固形分濃度20~40重量%とすることができる。

また上記のように調製された組成物溶液は、孔径0.2 μ m程度、より好ましくは0.1 μ m程度のミリポアフィルタなどを用いて濾過した後、使用に供することもできる。

有機EL表示素子の絶縁膜の形成方法

本発明の感放射線性樹脂組成物を用いて、例えば次のようにして有機EL表示

素子の絶縁膜を形成することができる。

- 本発明の感放射線性樹脂組成は、下地基板表面に塗布し、プレバークにより溶媒を除去することによって塗膜とすることができる。塗布方法としては、例えばスプレー法、ロールコート法、回転塗布法、バー塗布法などの適宜の方法を採用
- 5 することができる。

また、プレバークの条件は、各成分の種類、配合割合などによっても異なるが、通常60～110℃で0.5～15分間程度の条件が最適である。

プリバーク後の膜厚は感放射線組成物の固形分濃度や塗布条件により所望の値とすることができるが、0.25～4μm程度とすることができる。

- 10 次に、形成された塗膜に所定のパターンのマスクを介して放射線を照射する。ここで用いられる放射線としては、例えばg線（波長436nm）、i線（波長365nm）等の紫外線、KrFエキシマレーザー等の遠紫外線、シンクロトロン放射線等のX線、電子線等の荷電粒子線が挙げられる。これらのうち、g線およびi線が好ましい。
- 15 放射線を照射した後、現像液を用いて現像処理して放射線の照射部分を除去することにより所望のパターンを得ることができる。ここで用いられる現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、硅酸ナトリウム、メタ硅酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類；エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一級アミン類；ジエチルアミン、ジ-n-プロピルア
- 20 ミン等の第二級アミン類；トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三級アミン類；ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類；テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四級アンモニウム塩またはピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ（5.4.0）-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシク
- 25 ロー（4.3.0）-5-ノナン等の環状アミン類を水に溶解したアルカリ水溶液が好ましく使用される。また該現像液には、水溶性有機溶媒、例えばメタノール、エタノール等のアルコール類や界面活性剤を適量添加して使用することもできる。さらに本発明の組成物を溶解する各種有機溶媒も現像液として使用するこ

とができる。

現像方法としては、液盛り法、ディッピング法、揺動浸漬法等を利用することができる。

現像処理後に、パターンニングされた膜に対し、例えば流水洗浄によるリンス

5 処理を行ってもよい。

さらに、高圧水銀灯などによる放射線を全面に照射することにより、当該膜中に残存する 1, 2-キノンジアジド化合物の分解処理を行うこともできる。

その後、この膜をホットプレート・オープン等の加熱装置を用いて加熱することにより硬化処理を行う。この硬化処理における加熱温度は、例えば 150~2
10 50℃とすることができ、加熱時間は、ホットプレート上で焼成を行う場合には 5~30 分間、オープン中で焼成を行う場合には 30~90 分間とすることができる。

有機 EL 素子の製造

本発明の有機 EL 素子は、前記の如くして形成された絶縁膜を備えている。

15 本発明の有機 EL 素子は、第 1 組成物から例えば下記の如くして製造される。

ガラス基板上に ITO 等の透明電極をスパッタリングで形成し、その上にポジ型フォトリソのパターンを形成する。次いで、例えば塩酸系エッチャントで ITO 膜をエッチングし、レジスト膜を剥離して透明電極をパターン化例えばストライプ状にパターン化する。このパターン化された透明電極を持つ基盤上に、
20 上記の如くして本発明の第 1 組成物からの絶縁膜のパターンを形成する。次いで、電子輸送層、逆テーパ状のカソード隔壁を形成し、正孔輸送層、有機 EL 発光層、カソード層を順次形成する。

また、第 2 組成物からは例えば下記の如くして製造される。

ガラス等の基板上に駆動用端子を形成し、その上に前記の如くして本発明の第
25 2 組成物からの絶縁膜を形成する。その上に ITO などの透明電極（ホール注入電極）をスパッタリングで蒸着し、ウェット・エッチング法によりパターンを形成する。

さらにその上に、正孔輸送層、有機 EL 層、電子輸送層、および電子注入電極

を蒸着法により順次形成する。

- 上記いずれの場合も、正孔輸送層としては例えばCuPc、H₂Pcの如きフタロシアニン系材料、あるいは芳香族アミンが用いられる。また、有機EL発光材料としては、例えばAlq₃、BeBq₃の如き基材母体にキナクリドンやクマリンをドーブした材料の如きいわゆる低分子有機EL材料や、ポリフェニレンビニレン系、フルオレン系の如き高分子有機EL材料が用いられる。さらに、カソード材料としては、例えばMg-Al、Al-Li、Al-Li₂O、Al-LiFなどが用いられる。

- 次に、中空構造のSUS缶と上記基板をエポキシ樹脂等の封止材で封止したのち、モジュールに組立て、有機EL素子とすることができる。

上記有機EL発光材料として低分子有機EL材料が使用される場合、有機EL発光層の形成には一般に蒸着法が採用されるので、このような有機EL表示素子に用いる絶縁膜形成用組成物としては、本発明の第1組成物が好ましく使用できる。

- また、上記有機EL発光材料として高分子有機EL材料が使用される場合、有機EL発光層の形成には一般に有機EL発光材料を溶媒に溶解して塗布する方法が採用されるので、このような有機EL表示素子に用いる絶縁膜形成用組成物としては、(d)メラミン化合物およびエポキシ化合物のうちから選ばれる少なくとも一つの化合物を含有するか、あるいは(c)窒素含有塩基性化合物、ならびに(d)メラミン化合物およびエポキシ化合物のうちから選ばれる少なくとも一つの化合物を含有する第1組成物が好ましく使用できる。

実施例

- 以下、本発明を下記実施例により詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら制約されるものではない。なお、下記において測定した分子量は、東ソー(株)製GPCクロマトグラフHLC-8020でポリスチレン換算重量平均分子量である。

アルカリ可溶性樹脂(ノボラック樹脂)の合成例1

冷却管、攪拌機および温度計を装着した1Lのステンレス(SUS316L)製の釜に、メタクレゾール57g(0.6mol)、パラクレゾール38g(0.4mol)、37重量%ホルムアルデヒド水溶液75.5g(ホルムアルデヒド0.93mol相当)、p-トルエンスルホン酸一水和物0.95g(0.005mol)、およびメチルイソブチルケトン264gを仕込んだ後、フラスコを油浴中に浸し、反応液を還流させながら、130℃で攪拌下4時間重縮合を行った。

次いで油浴の温度を3時間かけて180℃まで昇温し、その後に、釜内の圧力を30mmHgまで減圧して揮発分を除去し、溶融している樹脂を室温まで冷却して回収した。この樹脂を酢酸エチルに樹脂成分が30%になるように溶解した後、この溶液重量の1.3倍量のメタノールと、0.9倍量の水を加えて、攪拌放置した。

2層に分離した下層を取り出し、濃縮、乾燥して樹脂1を回収した。この樹脂1の重量平均分子量(Mw)は、8,000であった。

15 アルカリ可溶性樹脂(ノボラック樹脂)の合成例2

冷却管、攪拌機および温度計を装着した1Lのステンレス(SUS316L)製の釜に、メタクレゾール76g(0.8mol)、2,3-キシレノール13.9g(0.12mol)、3,4-キシレノール9.3g(0.08mol)、37重量%ホルムアルデヒド水溶液78g(ホルムアルデヒド0.96mol相当)、p-トルエンスルホン酸一水和物0.95g(0.005mol)、およびメチルイソブチルケトン264gを仕込んだ後、釜を油浴中に浸し、反応液を還流させながら、攪拌下4時間重縮合を行った。

次いで油浴の温度を3時間かけて180℃まで昇温し、その後に、釜内の圧力を30mmHgまで減圧して揮発分を除去し、溶融している樹脂を室温まで冷却して回収した。この樹脂を酢酸エチルに樹脂成分が30%になるように溶解した後、この溶液重量の1.3倍量のメタノールと、0.9倍量の水を加えて、攪拌放置した。

2層に分離した下層を取り出し、濃縮、乾燥して樹脂2を回収した。この樹脂

2の重量平均分子量(Mw)は、7,500であった。

アルカリ可溶性樹脂(ノボラック樹脂)の合成例3

攪拌機および温度計を装着した1Lのフラスコに、メタクレゾール 54.07 g (0.50 mol)、パラクレゾール 54.07 g (0.50 mol)、

- 5 37重量%ホルムアルデヒド水溶液71 g (ホルムアルデヒド0.88 mol相当)、シュウ酸二水和物6.3 g (0.05 mol)を仕込んだ後、フラスコを油浴に浸し、内温を100℃に保持して攪拌しながら120分間重縮合反応を行った。次いで油浴温度を180℃まで上昇させ、フラスコ内の圧力を30 mmHgまで減圧し、揮発分を除去した後、溶融した樹脂3を室温に戻して回収した。

- 10 樹脂3の重量平均分子量(Mw)は、8,800であった。

アルカリ可溶性樹脂の合成例4

攪拌機、冷却管、窒素導入管および温度計を装着したセパラブルフラスコに、

- | | | |
|----|--------------------|---------|
| | p-tert-ブトキシスチレン | 95.0 g |
| | スチレン | 5.0 g |
| 15 | 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル | 10.0 g |
| | ジオキサン | 100.0 g |

を仕込み、30分間窒素でパージした後、セパラブルフラスコを油浴に浸し、内温を80℃に保ち、攪拌しながら5時間重合を行った。得られた樹脂溶液に7.

- 2%塩酸水溶液60 gを加え、80℃にて3時間加熱攪拌し、tert-ブトキシ基を加水分解して水酸基に変換した。反応混合物をアセトンに溶解させ、メタノール/水混合物(水:メタノール=8:2(容量比))の溶液10 Lに注ぎ、沈殿物を得た(この操作を以下、再沈と呼ぶ)。この再沈の操作をさらに2回行い、不純物を除いた沈殿物を得た。この沈殿物を50℃で一晩減圧乾燥し、白色樹脂粉末を得た(以下、この樹脂を「樹脂4」と称する。)。樹脂4の収率は9
- 25 5%であった。また、樹脂4の重量平均分子量は 1.01×10^4 であった。

アルカリ可溶性樹脂の合成例5

合成例4と同様なセパラブルフラスコに、

- | | | |
|--|-----------------|---------|
| | p-tert-ブトキシスチレン | 100.0 g |
|--|-----------------|---------|

2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル	10.0 g
ジオキサン	100.0 g

を仕込んだ以外は合成例4と同様にして、アルカリ可溶性樹脂を合成した（以下、この樹脂を「樹脂5」と称する）。

- 5 得られた樹脂5の収率は95%であり、重量平均分子量は 2.21×10^4 であった。

アルカリ可溶性樹脂の合成例6

合成例4と同様なセパラブルフラスコに、

	p-tert-ブトキシスチレン	95.0 g
10	メタクリル酸フェニル	5.0 g
	2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル	10.0 g
	ジオキサン	100.0 g

を仕込んだ以外は合成例4と同様にして、アルカリ可溶性樹脂を合成した（以下、この樹脂を「樹脂6」と称する）。

- 15 得られた樹脂6の収率は94%であり、重量平均分子量は 2.30×10^4 であった。

アルカリ可溶性樹脂の合成例7

合成例4と同様なセパラブルフラスコに、

	ブタジエン	7.5 g
20	メタクリル酸	20.0 g
	メタクリル酸ジシクロペンタニル	22.5 g
	メタクリル酸グリシジル	50.0 g
	2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル	4.0 g
	ジエチレングリコールジメチルエーテル	250.0 g

- 25 を仕込み、30分間窒素でパージした後、セパラブルフラスコを油浴に浸し、内温を80℃に保ち、攪拌しながら4時間重合を行い、樹脂7を含有する溶液を得た。得られた樹脂7溶液の固形分濃度は30%であった。また、樹脂7のポリスチレン換算重量平均分子量は 2.02×10^4 であった。

アルカリ可溶性樹脂の合成例 8

合成例 4 と同様なセパラブルフラスコに、

	スチレン	7. 5 g
	メタクリル酸	20. 0 g
5	メタクリル酸ジシクロペンタニル	22. 5 g
	メタクリル酸グリシジル	50. 0 g
	2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル	4. 0 g
	ジエチレングリコールジメチルエーテル	250. 0 g

- を仕込んだ他は合成例 7 と同様に実施し、樹脂 8 を含む溶液を得た。得られた樹脂 8 の固形分濃度は 30 % であった。また、樹脂 8 のポリスチレン換算重量平均分子量は 2.13×10^4 であった。

アルカリ可溶性樹脂の合成例 9

合成例 4 と同様のセパラブルフラスコに、

	p-tert-ブトキシスチレン	100. 0 g
15	2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル	2. 0 g
	ジオキサン	100. 0 g

を仕込んだ他は合成例 4 と同様に実施し、白色樹脂粉末を得た（以下、この樹脂を「樹脂 9」と称する）。得られた樹脂 9 の収率は 95 % であり、分子量は 3.45×10^4 であった。

20 アルカリ可溶性樹脂の合成例 10

合成例 4 と同様のセパラブルフラスコに、

	p-tert-ブトキシスチレン	100. 0 g
	2, 2' -アゾビスイソブチロニトリル	15. 0 g
	ジオキサン	200. 0 g

- 25 を仕込んだほかは合成例 4 と同様に実施し、淡黄色の樹脂粉末を得た（以下、この樹脂を「樹脂 10」と称する）。得られた樹脂 10 の収率は 94 % であり、分子量は 1.81×10^3 であった。

エポキシ基を有するアルカリ可溶性樹脂の合成例 11

攪拌基および温度計を装着した1Lのセパラブルフラスコに、(1 a') 単量体としてメタクリル酸グリシジル50.0g、(2 a') 単量体としてメタクリル酸20.0g、(3 a') 成分としてブタジエン7.5gおよびトリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルメタクリレート22.5g、溶媒としてジエチレングリコールジメチルエーテル250.0g、ならびに重合開始剤として2,2'-アゾビスブチロニトリル4.0gを仕込み、30分間窒素でパージした後、セパラブルフラスコを油浴に浸し、内温を80℃に保ち、攪拌しながら3.5時間重合を行い、樹脂11を含有する溶液を得た。ここで得られた樹脂11を含有する溶液の固形分濃度は30重量%であった。また、樹脂11のポリスチレン換
10 算重量平均分子量は 2.1×10^4 であった。

エポキシ基を有するアルカリ可溶性樹脂の合成例12

(1 a') 単量体として α -ビニルベンジルグリシジルエーテル28.0g、およびメタクリル酸グリシジル40.0g、(2 a') 単量体としてメタクリル酸22.0g、(3 a') 単量体としてスチレン10.0gを使用した他は、合成例
15 11と同様に実施し、樹脂12を含む溶液を得た。ここで得られた樹脂12を含む溶液の固形分濃度は30重量%であった。また、樹脂12のポリスチレン換算重量平均分子量は 1.7×10^4 であった。

エポキシ基を有するアルカリ可溶性樹脂の合成例13

(1 a') 単量体として α -ビニルベンジルグリシジルエーテル21.0g、
20 およびメタクリル酸グリシジル25.0g、(2 a') 単量体としてメタクリル酸18.0g、(3 a') 単量体としてスチレン10.0g、およびアクリル酸 n -プロピル26.0gを使用した他は合成例11と同様に実施し、樹脂13を含む溶液を得た。ここで得られた樹脂13を含む溶液の固形分濃度は30重量%であった。また、樹脂13のポリスチレン換算重量平均分子量は 1.5×10^4 であった。
25 あった。

実施例1

(a) 成分および (b) 成分を含有する感放射線性樹脂組成物の調製

(a) 成分として合成例1で得られた樹脂1を100重量部、および (b) 成

- 分として1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン(1.0mol)と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド(1.9mol)との縮合物(1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル)30重量部を混合し、固形分濃度が30重量%となるよう3-メトキシプロピオン酸メチルで希釈、溶解させた後、孔径0.2 μ mのメンブランフィルターで濾過し、組成物溶液を調製した。

(1) 感放射線性の評価

- ガラス基板上に上記で調製した組成物溶液を、1.0 μ mの膜厚になるように
- 10 スピンコートし、80℃で1.5分間ホットプレート上でプレバークした。その後、30 μ mのライン・アンド・スペースのパターンマスクを介してニコン製NSR1755i7A縮小投影露光機(NA=0.50、 λ =365nm)で露光を行った後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて25℃、1分間現像した。その後、水で流水洗浄し、乾燥してウェハー上にパターンを形成し、
- 15 30 μ mのパターンが形成できた最小露光量を調べた。この値を表1に示す。この値が200mJ/cm²以下のとき、感放射線性は良好といえる。

(2) パターン状薄膜の形成

- ガラス基板上に上記で調製した組成物溶液を、1.0 μ mの膜厚になるように
- 20 スピンコートし、80℃で1.5分間ホットプレート上でプレバークした。その後、所定のパターンマスクを介して、ニコン製NSR1755i7A縮小投影露光機(NA=0.50、 λ =365nm)で露光を行った。このときの露光量は、上記(1)で測定した、30 μ mのパターンが形成できた最小露光量とした。その後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて25℃、1分間現像した。その後、水で流水洗浄し、乾燥してウェハー上にパターンを形成した。次い
- 25 で、キャノン製アライナーPLA501Fを用いてghi混合線で300mJ/cm²の紫外線を照射し、さらにオープンにて220℃、60分間加熱して、パターン状薄膜を形成した。

(3) 断面形状の評価

上記で形成したパターン状薄膜の断面形状を走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所（株）製、形式「S-4200」）で調べ、断面形状のテーパ角（パターンの断面形状の底辺と、エッジ部の接線とがなす角。以下同じ。）を測定した。

結果を表1に示す。この値が 50° 以下のとき、パターンの断面形状は良好とい

5 える。

（４）現像残りの有無

ITOを蒸着したガラス基板上に（２）と同様にしてパターン状薄膜を形成後、以下の２つの方法により現像残りの有無を調べた。

①グリーンランプ（（株）フナテック社製）を用い、目視で観察。

- 10 ②走査型電子顕微鏡（（株）日立製作所製、形式「S-4200」）を使用し、倍率40,000倍にて観察。

観察結果を表1に示す。

（５）透水性

- 厚さ $25\mu\text{m}$ のポリイミドシート上に、上記組成物溶液を膜厚 $10\mu\text{m}$ になる
 15 ようスピン法にて塗布し、 80°C で1.5分間プレバークし、次いで 220°C にて60分間加熱し、ポリイミドシート上に硬化膜を形成した。この膜で、蒸留水15gを入れたアルミカップを密封するよう覆った。これを 50°C の恒温槽に入れ、150時間後のカップの重量減少を測定し、単位面積当りの透水性を計算にて求めた。結果は表1に示した。この値が $500\text{g}/\text{cm}^2$ 以下のとき、透水性
 20 は十分低いと言える。

（６）未発光部の有無

- 評価用の有機ELパネルを作製し、 $100\text{cd}/\text{m}^2$ $\{(Red:100+Green:200+Blue:100)\text{cd}/\text{m}^2 \div 3 \times 0.7 \approx 100\text{cd}/\text{m}^2\}$ の画面輝度で点灯試験を行い、目視にて未発光部の有無を調べた。結果
 25 を表1に示す。

（７）輝度半減寿命

評価用の有機ELパネルを作製し、 $100\text{cd}/\text{m}^2$ $\{(Red:100+Green:200+Blue:100)\text{cd}/\text{m}^2 \div 3 \times 0.7 \approx 100\text{cd}$

／ m^2 } の画面輝度、温度 105°C で点灯促進試験を行った。画面輝度が半減するまでの時間を表 1 に示した。この値が 400 時間以上のとき、輝度半減寿命は良好といえる。

実施例 2 および 3.

- 5 実施例 1 において、(a) 成分および (b) 成分の種類と添加量を表 1 の通りとした他は実施例 1 と同様に実施し、評価した。結果は表 1 に示す。

表 1

		実施例1	実施例2	実施例3
(a) 成分	種類 (添加量)	樹脂1 (100)	樹脂2 (100)	樹脂3 (100)
(b) 成分	種類 (添加量)	化合物(i) (30)	化合物(ii) (25)	化合物(iii) (20)
感放射線性 (mJ/cm^2)		100	120	100
断面形状(テーパ角)		21°	18°	25°
現像残りの有無		無し	無し	無し
透水性(g/m^2)		450	500	470
未発光部の有無		無し	無し	無し
輝度半減寿命(h)		500	550	600

10

ただし、表 1 において、添加量の単位は重量部であり、化合物 (i)、(ii) および (iii) は、下記の化合物を表す。

- 化合物 (i): 1, 3-トリス (2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) - 3-フェニルプロパン (1.0 mol) と 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド (1.9 mol) との縮合物 (1, 1, 3-トリス (2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) - 3-フェニルプロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル)
- 15

- 化合物 (ii): 4, 4' - [1 - [4 - [1 - [4-ヒドロキシフェニル] - 1-メチルエチル] フェニル] エチリデン] ビスフェノール (1.0 mol) と 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド (2.0 mol) との縮合物 (4, 4' - [1 - [4 - [1 - [4-ヒドロキシフェニル] - 1-メ
- 20

チルエチル] フェニル] エチリデン] ビスフェノールー1, 2-ナフトキノンジ
アジドー5-スルホン酸エステル)

- 化合物 (i i i): 2, 3, 4-ヒドロキシベンゾフェノン (1. 0mol)
と1, 2-ナフトキノンジアジドー5-スルホン酸クロリド (2. 0mol) と
5 の縮合物 (2, 3, 4-ヒドロキシベンゾフェノンー1, 2-ナフトキノンジ
アジドー5-スルホン酸エステル)

実施例 4

(a) 成分、(b) 成分および (c) 成分を含有する感放射線性樹脂組成物の調
製

- 10 (a) 成分として合成例 3 で得られた樹脂 3 を 100 重量部、(b) 成分とし
て1, 1, 3-トリス (2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -3-フ
ェニルプロパン (1. 0mol) と1, 2-ナフトキノンジアジドー5-スルホ
ン酸クロリド (1. 9mol) との縮合物 (1, 1, 3-トリス (2, 5-ジメ
チル-4-ヒドロキシフェニル) -3-フェニルプロパンー1, 2-ナフトキノ
15 ンジアジドー5-スルホン酸エステル) 40 重量部、(c) 成分としてN, N-
ジメチルピリジン 1 重量部を混合し、固形分濃度が 30 重量%となるよう 3-メ
トキシプロピオン酸メチルで希釈、溶解させた後、孔径 0. 2 μ m のメンブラン
フィルターで濾過し、組成物溶液を調製した。

- 上記の組成物溶液を使用して実施例 1 と同様に実施し、感放射線性、断面形状、
20 現像残りの有無、透水性、未発光部の有無、および輝度半減寿命を評価した。結
果を表 2 に示す。

実施例 5 および 6

実施例 4 において、(a) 成分、(b) 成分、および (c) 成分の種類と添加量
を表 2 の通りとした他は実施例 4 と同様に実施し、評価した。結果は表 2 に示す。

表 2

		実施例4	実施例5	実施例6
(a) 成分	種類 (添加量)	樹脂3 (100)	樹脂1 (100)	樹脂2 (100)
(b) 成分	種類 (添加量)	化合物(i) (40)	化合物(ii) (25)	化合物(iii) (19)
(c) 成分	種類 (添加量)	化合物A(1)	化合物B(3) + 化合物D(1)	化合物C(5)
感放射線性 (mJ/cm ²)		120	120	100
断面形状(テーパ一角)		12°	15°	10°
現像残りの有無		無し	無し	無し
透水性(g/m ²)		450	380	440
未発光部の有無		無し	無し	無し
輝度半減寿命(h)		700	600	650

ただし、表2において、添加量の単位は重量部であり、化合物(i)、(ii)

- 5 および(iii)は表1と同じであり、化合物A、B、C、およびDは下記の化合物を表す。

化合物A : N, N-ジメチルピリジン

化合物B : トリフェニルアミン

化合物C : トリアクチルアミン

- 10 化合物D : ニコチン酸アミド

実施例7

(a) 成分、(b) 成分および (d) 成分を含有する感放射線性樹脂組成物の調製

- (a) 成分として合成例2で得られた樹脂2を100重量部、(b) 成分として1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン(1.0mol)と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド(1.9mol)との縮合物(1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル)30重量部、および(d) 成分としてサ
- 15

イメル300（三井サイアナミッド（株）製、メラミン化合物）25重量部を混合し、固形分濃度が30重量%となるよう3-メトキシプロピオン酸メチルで希釈、溶解させた後、孔径0.2 μm のメンブランフィルターで濾過し、組成物溶液を調製した。

- 5 上記の組成物溶液を使用して実施例1と同様に実施し、感放射線性、断面形状、現像残りの有無、透水性、未発光部の有無、および輝度半減寿命を評価した。結果を表3に示す。

(8) 耐アルカリ性の評価

- 10 パターン状薄膜を形成したガラス基板を25℃に温度制御された1%NaOH水溶液中に20分間浸漬させた。このときの浸漬前の膜厚をT1、浸漬後の膜厚をt1とし、浸漬前後の膜厚の比 $(t1/T1) \times 100$ [%]を算出した。この結果を表3に示した。この値が95~105%のとき、耐アルカリ性は良好といえる。

(9) 耐溶剤性の評価

- 15 パターン状薄膜を形成したガラス基板を25℃に温度制御されたジメチルスルホキシド/N-メチルピロリドン混合溶液（重量比70/30）に20分間浸漬させた。このときの浸漬前の膜厚をT2、浸漬後の膜厚をt2とし、浸漬前後の膜厚の比 $(t2/T2) \times 100$ [%]を算出した。この結果を表3に示した。この値が95~105%のとき、耐溶剤性は良好といえる。

20 (10) 耐熱性の評価

- パターン状薄膜を形成したガラス基板につき、220℃にて60分間の追加バークを実施した。このときの追加バーク前の膜厚をT3、追加バーク後の膜厚をt3とし、追加バーク前後の膜厚の比 $(t3/T3) \times 100$ [%]を算出した。この結果を表3に示した。この値が95~105%のとき、耐熱性は良好といえる。

実施例8および9

実施例7において、(a)成分、(b)成分、および(d)成分の種類と添加量を表3の通りとした他は実施例7と同様に実施し、評価した。結果は表3に示す。

表 3

		実施例7	実施例8	実施例9
(a) 成分	種類 (添加量)	樹脂2 (100)	樹脂3 (100)	樹脂1 (100)
(b) 成分	種類 (添加量)	化合物(i) (30)	化合物(ii) (25)	化合物(iii) (16)
(c) 成分	種類 (添加量)	メラミン α (25)	エポキシ α (15)	メラミン β (40)
感放射線性 (mJ/cm ²)		120	120	100
断面形状(テーパ角)		9°	7°	10°
耐アルカリ性(%)		101	102	102
耐溶剤性(%)		103	103	101
耐熱性(%)		99	99	99
現像残りの有無		無し	無し	無し
透水性(g/m ²)		430	380	340
未発光部の有無		無し	無し	無し
輝度半減寿命(h)		550	650	700

- 5 ただし、表3において、添加量の単位は重量部であり、化合物(i)、(ii)および(iii)は表1と同じであり、メラミン α 、メラミン β およびエポキシ α は以下のものである。

メラミン α ：三井サイアナミッド(株)製、「サイメル300」

メラミン β ：三井サイアナミッド(株)製、「サイメル370」

- 10 エポキシ α ：油化シェルエポキシ(株)製、「エピコート152」

実施例10

(a) 成分、(b) 成分、(c) 成分、および(d) 成分を含有する感放射線性樹脂組成物の調製

- (a) 成分として合成例1で得られた樹脂1を100重量部、(b) 成分として1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン(1.0mol)と1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド(1.9mol)との縮合物(1, 1, 3-トリス(2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン-1, 2-ナフトキノ

ンジアジドー５－スルホン酸エステル) 45重量部、(c)成分としてニコチン酸アミド5重量部、および(d)成分としてサイメル300(三井サイアナミッド(株)製、メラミン化合物)30重量部を混合し、固形分濃度が30重量%となるよう3－メトキシプロピオン酸メチルで希釈、溶解させた後、孔径0.2 μ mのメンブランフィルターで濾過し、組成物溶液を調製した。

上記の組成物溶液を使用して実施例7と同様に実施し、感放射線性、断面形状、現像残りの有無、透水性、耐アルカリ性、耐溶剤性、耐熱性、未発光部の有無、および輝度半減寿命を評価した。結果を表4に示す。

実施例11および12

- 10 実施例10において、(a)成分、(b)成分、(c)成分、および(d)成分の種類と添加量を表4の通りとした他は実施例10と同様に実施し、評価した。結果は表4に示す。

表4

15

		実施例10	実施例11	実施例12
(a)成分	種類 (添加量)	樹脂2 (100)	樹脂3 (100)	樹脂1 (100)
(b)成分	種類 (添加量)	化合物(i) (30)	化合物(ii) (25)	化合物(iii) (16)
(c)成分	種類 (添加量)	化合物D (5)	化合物A (8)	化合物 (2)
(d)成分	種類 (添加量)	メラミン α (30)	エポキシ β (5) + メラミン γ (15)	メラミン α (50)
感放射線性 (mJ/cm ²)		150	120	90
断面形状(テーパ角)		7°	10°	7°
耐アルカリ性(%)		101	102	103
耐溶剤性(%)		102	101	102
耐熱性(%)		99	99	98
現像残りの有無		無し	無し	無し
透水性(g/m ²)		420	380	300
未発光部の有無		無し	無し	無し
輝度半減寿命(h)		650	700	700

ただし、表3において、添加量の単位は重量部であり、化合物(i)、(i i) および(i i i)は表1と同じであり、化合物A、化合物B、および化合物Dは表2と同じであり、メラミン α 、メラミン β およびエポキシ α は表3と同じであり、メラミン γ およびエポキシ β は下記のものである。

5 メラミン γ ：三井サイアナミッド(株)製「サイメル303」

エポキシ β ：油化シェルエポキシ(株)製「エピコート154」

実施例13

感放射線性樹脂組成物の調製

(a)成分として合成例4で得た樹脂4-100重量部、(b)成分として1、
10 1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニル
プロパン(1.0mol)と1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド(1.9mol)との縮合物30.0重量部、(c)成分としてニコチン酸アミド1.0重量部およびサイメル300(三井サイアナミッド(株)製)30.0重量部を混合し、全体の固形分濃度が40%になるように3-メトキシブ
15 ロピオン酸メチルで希釈・溶解させた後、孔径0.1 μ mのメンブランフィルターで濾過し、組成物溶液を調製した。

パターン状薄膜の形成

ガラス基板上に上記で調製した組成物溶液を、1.0 μ mの膜厚になるように
スピンコートし、80℃で1.5分間ホットプレート上でプレバークした。ニコ
20 ン製NSR1755i7A縮小投影露光機(NA=0.50、 λ =365nm)
で露光(露光量：ghi混合線で200mJ/cm²)を行った後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて25℃、1分間現像した。その後、水で流水洗浄し、乾燥してウェハー上にパターンを形成した。次いで、ghi混合線
25 で600mJ/cm²の紫外線を照射し、さらにオープンにて200℃60分間
加熱して、パターン状薄膜を形成した。

上記で形成したパターン状薄膜について、以下のように評価を行った。

①パターン形状：上記で形成したパターン状薄膜の断面形状を走査型電子顕微鏡で調べ、図1にしたがって断面形状の良否を判定した。図1の(a)断面形状良

好、(b) 断面形状不良。結果を表5に示す。

②耐アルカリ性：パターン状薄膜を形成したガラス基板を25℃に温度制御された1%NaOH水溶液中に20分間浸漬させ、浸漬前の膜厚をT1、浸漬後の膜厚をt1とし、浸漬前後の膜厚変化の指標として、 $(t1/T1) \times 100$
5 [%]を算出した。この値を表5に示した。この値が98~103%のとき、耐アルカリ性は良好といえる。

③耐熱性：パターン状薄膜を形成したガラス基板に対し、220℃で60分の追加ベークを行った。このとき、追加ベーク前の膜厚をT2、追加ベーク後の膜厚をt2とし、追加ベーク前後の膜厚変化の指標として、 $(t2/T2) \times 100$
10 [%]を算出した。この値を表5に示す。この値が95~100%のとき、耐熱性は良好といえる。

④評価用素子の輝度半減寿命：評価用の有機ELパネルを作製し、 $100\text{cd}/\text{m}^2$ {(Red:100+Green:200+Blue:100) $\text{cd}/\text{m}^2 \div 3 \times 0.7 \div 100\text{cd}/\text{m}^2$ }の画面輝度で点灯試験を行った。画面輝度の半減する時間を表1に示した。この値が10,000時間以上のとき、輝度半減寿命は良好といえる。

実施例14~22および比較例1、2

(a)、(b)、(c)および(d)成分として、表5に記載したものを用いた以外は、それぞれ実施例13と同様にして感放射線性樹脂組成物を調製し、パターン状薄膜を形成して評価を行った。結果は表5に示した。
20

なお、表5の(a)、(b)、(c)および(d)成分を示す記号は、それぞれ以下の成分を表す。また、表5中の添加量は、全て固形分換算の重量部である。

(a) アルカリ可溶性樹脂

樹脂11：丸善石油化学製PHM-C {マルカリンカーM (ポリヒドロキシスチレン Mw=4,000~6,000) を還元処理した樹脂}
25

(b) 1,2-キノンジアジド化合物

化合物B①：1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパン(1.0mol)と1,2-ナフトキノンジアジド

ー5ースルホン酸クロリド (1. 9mol) との縮合物

化合物B②: 4, 4' - [1 - [4 - [1 - [4 - ヒドロキシフェニル] - 1 - メチルエチル] フェニル] エチリデン] ビスフェノール (1. 0mol) と 1, 2 - ナフトキノンジアジドー5ースルホン酸クロリド (2. 0mol) との縮合

5 物

(c) 塩基性含窒素化合物

化合物C①: ニコチン酸アミド

化合物C②: トリフェニルアミン

化合物C③: 2 - (4 - アミノフェニル) - 2 - (4 - ヒドロキシフェニル)

10 プロパン

化合物C④: ポリエチレンイミン

化合物C⑤: N - メチルピロリドン

化合物C⑥: 4 - メチルイミダゾール

化合物C⑦: 1, 3 - ジフェニルウレア

15 化合物C⑧: ピペラジン

化合物C⑨: ポリ (4 - ビニルピリジン)

(d) メラミン類

化合物D①: 三井サイアナミッド (株) 製「サイメル300」

化合物D②: 三井サイアナミッド (株) 製「サイメル370」

20 化合物D③: 三井サイアナミッド (株) 製「サイメル303」

表 5

実施例番号	(a) 成分 添加量	(b) 成分 添加量	(c) 成分 添加量	(d) 成分 添加量	パターン形状	耐アルカリ性	耐熱性	輝度半減時間
実施例 1 3	樹脂 4 100	B① 30	C① 1	D① 30	良好	101%	99%	15000h
実施例 1 4	樹脂 4 100	B② 12	C② 1	D① 30	良好	101%	98%	15000h
実施例 1 5	樹脂 5 100	B① 45	C③ 1	D① 30	良好	102%	99%	15000h
実施例 1 6	樹脂 5 100	B② 30	C④ 0.05	D① 30	良好	101%	99%	15000h
実施例 1 7	樹脂 6 100	B① 30	C⑤ 20	D① 30	良好	100%	98%	15000h
実施例 1 8	樹脂 7 100	B① 30	C⑥ 1	D① 10	良好	101%	99%	15000h
実施例 1 9	樹脂 1 1 100	B① 30	C⑦ 1	D① 50	良好	100%	98%	15000h
実施例 2 0	樹脂 9 100	B① 40	C⑧ 10	D③ 40	良好	101%	99%	15000h
実施例 2 1	樹脂 4 100	B① 15	C⑨ 0.1	D② 20	良好	101%	99%	15000h
実施例 2 2	樹脂 4/樹脂 7 100/40	B① 30	C⑨ 1	D② 30	良好	102%	98%	15000h
比較例 1	樹脂 4 100	B② 30	なし	なし	不良	75%	93%	5000h
比較例 2	樹脂 1 0 100	B② 30	C⑧ 10	なし	不良	76%	92%	5000h

実施例 23

感放射線性樹脂組成物の調製

- (a) 成分として合成例 11 で得た樹脂 11 を含有する溶液 333 重量部 (樹脂 11 として 100 重量部 (固形分) に相当)、(b) 成分として 1, 1, 3-トリス (2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -3-フェニルプロパン (1.0 mol) と 1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸クロリド (1.9 mol) との縮合物 (1, 1, 3-トリス (2, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) -3-フェニルプロパン-1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル) 30.0 重量部を混合し、全体の固形分濃度が 30% になるようにプロピレングリコールメチルエーテルアセテートで希釈・溶解させた後、孔径 0.2 μm のメンブランフィルターで濾過し、組成物溶液を調製した。

パターン状薄膜 (絶縁膜) の形成

- ガラス基板上に上記で調製した組成物溶液を、1.2 μm の膜厚になるようにスピンコートし、80℃で1.5分間ホットプレート上でプレバークし、塗膜を形成した。この塗膜に対し、所定のパターンマスクを介してニコン製 NSR 1755 i 7 A 縮小投影露光機 (NA=0.50、 $\lambda=365\text{nm}$) で露光を行った後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液にて 25℃、1分間現像した。その後、水で流水洗浄し、乾燥してウェハー上にパターンを形成した。次いで、
- 20 キヤノン製ライナー PLA 501 F を用いて ghi 混合線で 300 mJ/cm² の紫外線を照射し、さらにオープンにて 220℃、60分間加熱して、厚さ 1.0 μm のパターン状薄膜を形成した。

①スカム発生の有無 (光学顕微鏡による観察)

- 上記で得られたパターン状薄膜について、光学顕微鏡を用いて観察したところ、
- 25 スカムの発生はなく、しかも 5.0 μm 角のスルーホールも開口していた。

②透明性の評価

上記の如くして厚さ 1.0 μm のパターン状薄膜を形成したガラス基板につき、光線透過率を分光光度計 150-20 型ダブルビーム ((株) 日立製作所製) を

用いて測定した。400～700 nmの波長領域における最低透過率を表6に示す。この値が80%以上のとき、透明性は良好といえる。

③耐アルカリ性の評価

- パターン状薄膜を形成したガラス基板を25℃に温度制御された1%NaOH水溶液中に20分間浸漬させた。このときの浸漬前の膜厚をT1、浸漬後の膜厚をt1とし、浸漬前後の膜厚の比 $(t1/T1) \times 100$ [%]を算出した。この結果を表6に示した。この値が95～105%のとき、耐アルカリ性は良好といえる。

④耐溶剤性の評価

- 10 パターン状薄膜を形成したガラス基板を25℃に温度制御されたジメチルスルホキシド/N-メチルピロリドン混合溶液（重量比70/30）に20分間浸漬させた。このときの浸漬前の膜厚をT2、浸漬後の膜厚をt2とし、浸漬前後の膜厚の比 $(t2/T2) \times 100$ [%]を算出した。この結果を表6に示した。この値が95～105%のとき、耐溶剤性は良好といえる。

15 ⑤耐熱性の評価

- パターン状薄膜を形成したガラス基板につき、220℃にて60分間の追加バークを実施した。このときの追加バーク前の膜厚をT3、追加バーク後の膜厚をt3とし、追加バーク前後の膜厚の比 $(t3/T3) \times 100$ [%]を算出した。この結果を表6に示した。この値が95～105%のとき、耐熱性は良好といえる。

⑥平坦化性能の評価

- 20 μmライン/80 μmスペースのアルミのパターンを、厚さ1 μmでパターンニングしたシリコンウェハー基板上に、上記組成物を上記と同様に塗布した。次いで80℃にて1.5分間のプレバークを実施し、次にキャノン製アライナー
- 25 PLA501Fを用いてghi混合線で300 mJ/cm²の紫外線を照射し、さらに220℃にて60分加熱して絶縁膜を形成した。形成した絶縁膜につき、α-ステップ（KLAテンコール社製）で表面の凸凹形状を測定した。そのときの最大高低差を表6に示した。この値が0.2 μm以下のとき、平坦化性は良好

といえる。

⑦輝度半減寿命

評価用の有機ELパネルを作製し、 100 cd/m^2 {(Red: $100 + \text{Green: } 200 + \text{Blue: } 100$) $\text{cd/m}^2 \div 3 \times 0.7 \approx 100\text{ cd/m}^2$ } の画面輝度、温度 105°C で点灯促進試験を行った。画面輝度が半減するまでの時間を表6に示した。この値が400時間以上るとき、輝度半減寿命は良好といえる。

実施例 2 4

(a) 成分として合成例12で調製した樹脂12を含む溶液333重量部（樹脂12として100重量部（固形分）に相当）、(b) 成分として4, 4' - [1 - [4 - [1 - [4 - ヒドロキシフェニル] - 1 - メチルエチル] フェニル] エチリデン] ビスフェノール（1.0mol）と1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸クロリド（2.0mol）との縮合物（4, 4' - [1 - [4 - [1 - [4 - ヒドロキシフェニル] - 1 - メチルエチル] フェニル] エチリデン] ビスフェノール - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル）25重量部を使用した他は、実施例23と同様に実施し、評価した。結果を表6に示す。

実施例 2 5

(a) 成分として合成例13で調製した樹脂13を含む溶液333重量部（樹脂13として100重量部（固形分）に相当）、(b) 成分として2, 3, 4 - ヒドロキシベンゾフェノン（1.0mol）と1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸クロリド（2.0mol）との縮合物（2, 3, 4 - ヒドロキシベンゾフェノン - 1, 2 - ナフトキノンジアジド - 5 - スルホン酸エステル）20重量部を使用した他は、実施例23と同様に実施し、評価した。結果を表6に示す。

実施例 2 6

(b) 成分の使用量を40重量部とした他は実施例23と同様に実施し、評価した。結果を表6に示す。

表 6

	実施例23	実施例24	実施例25	実施例26
スカム発生の有無	無し	無し	無し	無し
5.0 μ m角のスルーホール	開口	開口	開口	開口
透明性 (400~700nmの最低透過率)	92%	91%	95%	92%
耐アルカリ性	102%	104%	101%	103%
耐溶剤性	103%	102%	101%	102%
耐熱性	99%	99%	99%	99%
平坦化性 (μ m)	0.17	0.20	0.18	0.19
輝度半減寿命 (h)	700	650	700	760

5

発明の効果

本発明によれば、透水性が十分に低くかつ良好な断面形状を有し、塩基性の材料や、低仕事関数の金属からなる電極との反応性が抑制された、有機EL素子の絶縁膜、およびそれを形成するための感放射線性樹脂組成物（第1組成物）が提

10 供される。

本発明によれば、同様に、スルーホールあるいはコの字型の窪みを形成できるとともに、平坦化性能に優れ、かつ高い透明性およびレジスト剥離液に対する高い耐性を持つ有機EL素子の絶縁膜およびそれらを形成するための感放射線性樹脂組成物（第2組成物）が提供される。

15 また、本発明の有機EL表示素子は、発光不良がなく、十分に長い輝度半減寿命を持ち、信頼性に優れる。

請 求 の 範 囲

1. (1) (a) エポキシ基を持たないアルカリ可溶性樹脂 および
(b) 1, 2-キノンジアジド化合物
- 5 を含有してなり そして
(2) 有機EL表示素子の絶縁膜形成用である、
ことを特徴とする感放射線性樹脂組成物。
2. アルカリ可溶性樹脂 (a) がエポキシ基を持たないノボラック樹脂である請
10 求項1に記載の組成物。
3. アルカリ可溶性樹脂 (a) が (1 a) 不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸
無水物およびフェノール性水酸基含有不飽和単量体よりなる群から選ばれる少な
くとも1種の不飽和単量体並びに (2 a) 上記不飽和単量体 (1 a) 以外のオレ
15 フィン性不飽和単量体のエポキシ基を持たない共重合体である請求項1に記載の
組成物。
4. 塩基性含窒素化合物 (c) をさらに含有する請求項1に記載の組成物。
- 20 5. メラミン化合物およびエポキシ化合物よりなる群から選ばれる少なくとも1
種の化合物 (d) をさらに含有する請求項1に記載の組成物。
6. (1) (a') エポキシ基を持つアルカリ可溶性樹脂 および
(b) 1, 2-キノンジアジド化合物
- 25 を含有してなり そして
(2) 有機EL表示素子の絶縁膜形成用である、
ことを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

7. エポキシ基を持つアルカリ可溶性樹脂 (a') が (1 a') エポキシ基を有する不飽和単量体、(2 a') 不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸無水物およびフェノール性水酸基含有不飽和単量体よりなる群から選ばれる少なくとも1種の不飽和単量体並びに (3 a') 上記不飽和単量体 (1 a') および (2 a') 以外の
- 5 オレフィン性不飽和単量体のエポキシ基を持つ共重合体である請求項1に記載の組成物。

8. 請求項1または6に記載の感放射線性樹脂組成物から形成された有機EL表示素子の絶縁膜。

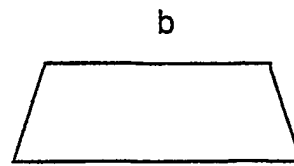
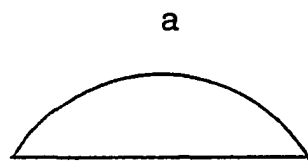
10

9. 請求項1または6に記載の感放射線性樹脂組成物の有機EL表示素子の絶縁膜の製造のためへの使用。

10. 請求項1または6に記載の感放射線性樹脂組成物から形成された絶縁膜を
- 15 備えた有機EL表示素子。

1 / 1

図 1



INTERNATIONAL ARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06425

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G03F7/022, H05B33/14, H05B33/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G03F7/022, H05B33/14, H05B33/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 59-184337 A (Hitachi, Ltd.), 19 October, 1984 (19.10.84), (Family: none)	1, 2 3-10
X Y	JP 11-52560 A (JSR Corporation), 26 February, 1999 (26.02.99), (Family: none)	6, 7 1-5, 8-10
Y	JP 11-233259 A (Siemens AG), 27 August, 1999 (27.08.99), Par. No. [0028] & EP 910128 A	1-10
Y	JP 10-270173 A (Junji KIDO), 09 October, 1998 (09.10.98), Par. No. [0009] (Family: none)	1-10
Y A	US 5518860 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 21 May, 1996 (21.05.96), & JP 7-333840 A	4 1-3, 5-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 October, 2001 (01.10.01)Date of mailing of the international search report
09 October, 2001 (09.10.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06425

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2-84654 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 26 March, 1990 (26.03.90) (Family: none)	4 1-3, 5-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G 03 F 7/022, H 05 B 33/14, H 05 B 33/22

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G 03 F 7/022, H 05 B 33/14, H 05 B 33/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 59-184337 A (株式会社日立製作所)、 19. 10月. 1984 (19. 10. 84)、(ファミリーなし)	1, 2 3-10
X Y	J P 11-52560 A (ジェイエスアール株式会社)、 26. 2月. 1999 (26. 02. 99)、(ファミリーなし)	6, 7 1-5, 8-10
Y	J P 11-233259 A (シーメンス アクチエンゲゼルシ ヤフト)、27. 8月. 1999 (27. 08. 99)、【002 8】、& E P 910128 A	1-10

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 10. 01

国際調査報告の発送日

09.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 佳与子



2M

9019

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	J P 10-270173 A (城戸 淳二)、9. 10月. 19 98 (09. 10. 98)、【0009】、(ファミリーなし)	1-10
Y A	US 5518860 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.)、 21. 5月. 1996 (21. 05. 96)、& J P 7-333 840 A	4 1-3, 5-10
Y A	J P 2-84654 A (富士写真フィルム株式会社)、 26. 3月. 1990 (26. 03. 90)、(ファミリーなし)	4 1-3, 5-10